

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122718

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F 10/00  
C08F 4/642

(21)Application number : 04-273824

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 17.09.1992

(72)Inventor : EWEN JOHN A  
ELDER MICHAEL J

(30)Priority

Priority number : 91 772192 Priority date : 07.10.1991 Priority country : US

## (54) PROCESS AND CATALYST FOR PRODUCING ISOTACTIC POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a metallocene catalyst component useful for producing isotactic polyolefins and a olefin polymerization process utilizing the catalyst system using this component and utilizing this catalyst component.

CONSTITUTION: In the metallocene catalyst component for producing isotactic polyolefins, the catalyst component represented by the formula:  $R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$  is utilized. In the formula, Cp is a substituted cyclopentadienyl ring;  $R_n$  is a 1-20C hydrocarbyl group identical or different;  $R'_m$  is a 1-20C hydrocarbyl group; one of  $CpR_n$  or  $CpR'_m$  is bilateral or pseudobilateral symmetry and the other has a bulky group in one and only one terminal position;  $R''$  is a bridging structure between the Cp rings giving stereo-rigidity to the catalyst components; Me is a metal of IIIB, IVB, VB or VIB group; Q is a 1-20C hydrocarbyl group or halogen; (k) is (p) -2, (p) is the valence of Me and  $0 \leq (n) \leq 4$ ;  $1 \leq (m) \leq 4$ , the bulky group is represented by the formula  $AR^*$  wherein A is selected from IVA group, oxygen and nitrogen,  $R^*$  is H, or a 1-20C hydrocarbyl group,  $R^*$  may be identical or different, (v) is the valence of A.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3287617

[Date of registration] 15.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122718

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
4/642	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-273824	(71)出願人	391024559 フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド FINA TECHNOLOGY, INCORPORATED アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボックス410
(22)出願日	平成4年(1992)9月17日	(72)発明者	ジョン・エイ・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77546ヒューストン・ケントウッドアベニュー16615
(31)優先権主張番号	7 7 2 1 9 2	(72)発明者	マイケル・ジェイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレッツドライブ706
(32)優先日	1991年10月7日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 アイソタクチックポリオレフィン製造の方法及び触媒

(57)【要約】 (修正有)

原子価である]の触媒成分。

【目的】 アイソタクチックポリオレフィンの製造に有用なメタロセン触媒成分、この成分を用いた触媒系及び触媒成分を用いたオレフィンの重合法の提供。

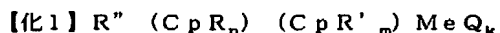
【構成】 アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための

$$R''(CpR_n)(CpR'_m)MeQ_k$$

[式中、Cpは置換シクロペンタジエニル環；R<sub>n</sub>は、同一又は異なりC1-20のヒドロカルビル基；R'<sub>m</sub>は、C1-20のヒドロカルビル基；CpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>のいずれかが左右対称又は疑似左右対称であり、他のCpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>が末端位置のただひとつに嵩高い基を含み；R''は、触媒成分に立体的剛性を与えるCp環間の架橋構造；Meは、IIIB、IVB、VB又はVIB族金属；Qは、C1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲン；kは、p-2、ここでpは、Meの原子価であり、0 ≤ n ≤ 4；1 ≤ m ≤ 4であり、嵩高い基は、式AR\*<sub>v</sub>で表され、ここでAはIVA族、酸素及び窒素から選び、R\*は、H又はC1-20のヒドロカルビル基であり、R\*は同一又は異なることができ、vはAの

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒成分において、該成分が次式



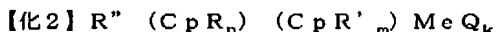
【式中、各Cpは置換シクロペンタジエニル環であり；各R<sub>n</sub>は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；各R'<sub>m</sub>は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；CpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>のいずれかが左右対称又は疑似左右対称であり、他のCpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>が末端位置のただひとつに嵩高い基を含み；R''は、触媒成分に立体的剛性を与えるCp環間の架橋構造であり；Meは、元素の周期表のI I I B、I V B、V B又はV I B族金属であり；各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲンであり；kは、p-2であり、ここでpは、Meの原子価であり、0 ≤ n ≤ 4；1 ≤ m ≤ 4であり、嵩高い基は、式AR\*<sub>v</sub>で表され、ここでAはI V A族、酸素及び窒素から選び、R\*は、水素又は炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、R\*は同一又は異なることができ、vはAの原子価である】で表されることを特徴とする触媒成分。

【請求項2】 アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための触媒において、

a) 請求項1に記載の触媒成分、及びb) アルモキサン、アルキルアルミニウム、他のルイス酸及びこれらの混合物から成る群より選んだアルミニウム化合物を含むことを特徴とする触媒。

【請求項3】 オレフィンモノマーを重合させてアイソタクチックポリオレフィンを形成する方法において、該方法が：

a) 次式



【式中、各Cpは置換シクロペンタジエニル環であり；各R<sub>n</sub>は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；各R'<sub>m</sub>は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；CpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>のいずれかが左右対称又は疑似左右対称であり、他のCpR<sub>n</sub>又はCpR'<sub>m</sub>が末端位置のただひとつに嵩高い基を含み；R''は、触媒成分に立体的剛性を与えるCp環間の架橋構造であり；Meは、元素の周期表のI I I B、I V B、V B又はV I B族金属であり；各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲンであり；kは、p-2であり、ここでpは、Meの原子価であり、0 ≤ n ≤ 4；1 ≤ m ≤ 4であり、嵩高い基は、式AR\*<sub>v</sub>で表され、ここでAはI V A族、酸素及び窒素から選び、R\*は、水素又は炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、R\*は同一又は異なることができ、vはAの原子価である】で表されるメタロセン触媒成分を選定し、

b) 触媒成分から触媒を形成し；

c) オレフィンモノマーを含む重合反応領域に触媒を導入し、反応領域を重合反応条件下に保つ段階を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

【0002】

【発明の分野】 本発明は、アイソタクチックポリオレフィンの製造に有用なメタロセン触媒成分に関する。触媒成分は、シクロペンタジエニル環のひとつが他の環と異なる置換をされた架橋メタロセンを含む。本発明はさらに、開示した触媒成分のひとつ又はそれ以上の使用を含むアイソタクチックポリオレフィンの製造法、ならびに触媒成分の製造法も含む。

【0003】

【先行技術の説明】 本発明は、3個かそれ以上の炭素原子を含むオレフィンを重合させ、アイソタクチック立体配置を持つポリマーを製造するための触媒及び方法を提供する。本触媒及び方法は、プロピレンを重合させ、アイソタクチックポリプロピレンを形成するのに特に有用である。典型的にアイソタクチック構造は、メチル基が、連続するモノマー単位の第3炭素原子に、ポリマーの主鎖を通して仮定した面の同じ側で結合している、例えばメチルがすべて面より上又は下にあると説明される。フィッシャーの投影図を用いると、アイソタクチックポリプロピレンの立体化学的配列は、以下のように表される：

【0004】

【化3】

【0005】 構造を説明する他の方法は、NMRスペクトル分析を用いる方法である。アイソタクチックな5個の1組を表すBoveyのNMR命名法は、... mm mm...であり、各“m”は“メソ”の2個から成る1組、又は面の同じ側の連続したメチル基を示す。文献により周知の通り、鎖の構造に変動又は反転があるとポリマーのアイソタクチック性及び結晶性が低下する。

【0006】 アイソタクチック構造と対称的に、シンジオタクチックポリマーは、鎖中の連続するモノマー単位の第3炭素原子に結合するメチル基がポリマーの面の交互の側にあるポリマーである。フィッシャーの投影図を用いると、シンジオタクチックポリマーの構造は、以下のように示される：

【0007】

【化4】

【0008】 NMR命名法では、この5個の1組は、... r r r r...と表され、各“r”は、“ラ

セミ”の2個の1組、すなわち面の交互の側の連続するメチル基を示す。鎖中のrの2個の組のパーセントによりポリマーのシンジオタクチック性の程度が決まる。シンジオタクチックポリマーは、アイソタクチックポリマーと同様に結晶であり、キシレン中に不溶性である。この結晶性は、キシレンに溶解性のアタクチックポリマーと、シンジオタクチック及びアイソタクチックポリマーの両方を区別している。アタクチックポリマーは、ポリマー鎖中で規則的な順序又は繰り返し単位配列を示さず、基本的にワックス状の生成物を形成する。

【0009】触媒が3種類のポリマーすべてを製造することが可能であるが、触媒が非常に少量のアタクチックポリマーと共にアイソタクチック又はシンジオタクチックポリマーのどちらかを主に製造するのが望ましい。アイソタクチックポリオレフィン製造する触媒は、1989年2月28日出願の同時係属U. S. 特許出願317,089及びU. S. 特許4,794,096ならびに4,975,403に開示されている。この出願及びこれらの特許は、アイソタクチックポリマーの形成のためのオレフィンの重合に使用する立体的剛性キラルメタロセン触媒成分を開示しており、これは特にアイソタクチック性の高いポリプロピレンの製造に有用である。シンジオタクチックポリオレフィンを製造する触媒は、U. S. 特許4,892,851に開示されている。この特許は、シンジオタクチックポリマーの形成のためのオレフィンの重合に使用する、立体的に異なるシクロペンタジエニルリガンドを持つ立体的剛性メタロセン触媒を開示しており、これは、シンジオタクチック性の高いポリプロピレンの製造に特に有用である。ヘミーアイソタクチックポリオレフィンを製造する触媒は、U. S. 特許5,036,034に開示されている。この特許は、ヘミーアイソタクチックポリマーの形成のためのオレフィンの重合に使用する、左右対称性のない立体的剛性メタロセン触媒成分を開示しており、これはヘミーアイソタクチックポリプロピレンの製造に特に有用である。

【0010】先行技術のアイソタクチック特異的メタロセン触媒成分は、シクロペンタジエニルリガンドが左右対称性でなかった。シンジオタクチック特異的メタロセン触媒成分は、シクロペンタジエニルリガンドが左右対称性又は疑似左右対称性を有する。ヘミーアイソタクチック特異的触媒成分は、1個のシクロペンタジエニルリガンドのみが左右対称性又は疑似左右対称性を有する。しかし本発明は、アイソタクチックポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレンの重合のための触媒の形成に有用な、種類の異なるメタロセン触媒成分を提供する。本発明のアイソタクチック特異的メタロセン触媒成分は、1個のシクロペンタジエニルリガンドが左右対称性又は疑似左右対称性を有し、他方のシクロペンタジエニルリガンドが高高い置換基を有する。

【0011】

【発明の概略】本発明は、アイソタクチック特異的触媒、触媒製造法、及び触媒を用いたアイソタクチックポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレンの製造のための重合法を提供する。本発明が提供する新規触媒成分は、次式

【0012】

【化5】  $R'' (CpR_n) (CpR'_m) MeQ_k$

[式中、各Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル環であり；各 $R_n$ 及び $R'_m$ は、炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり； $R''$ は、Cp環に立体的剛性を与える2個のCp環間の架橋構造であり；Meは、遷移金属であり；各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲンである]で表される立体的剛性メタロセンである。さらに $R'_m$ は、 $(CpR'_m)$ が $(CpR'_m)$ と立体的に異なる置換シクロペンタジエニル環となるように選ぶ。シクロペンタジエニル環の唯一の末端部位に嵩高い基を置換した立体的に異なるシクロペンタジエニル環を持つメタロセン触媒成分を使用すると、アイソタクチックポリマーが形成されることを見いだした。

【0013】本発明は、アイソタクチックポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレンの製造法において、少なくとも1種類の上式で表される触媒成分を用い、オレフィンモノマーを含む重合反応領域に触媒を導入する段階を含むことを特徴とする方法を提供する。さらにメタロセンと反応してカチオン性メタロセンを形成することができるアルモキサン及び/又はイオン性化合物などの助触媒を反応領域に導入することができる。さらに反応領域に導入する前に、及び/又は反応器中の反応条件の安定化の前に触媒成分を予備重合させることもできる。

【0014】本発明は、架橋メタロセン成分の製造法において、シクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルをアルキルシリクロリドと接触させ、その後当量の第2の異なるシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルと接触させ、シリコン架橋二置換シクロペンタジエニルを形成する段階を含むことを特徴とする方法も含む。

【0015】さらに本発明は、架橋メタロセン触媒成分の製造法において、シクロペンタジエニル環に嵩高い基を有する置換シクロペンタジエニルアニオンと、シクロペンタジエニルリガンドのひとつに左右対称性又は疑似左右対称性を有する置換シクロペンタジエニルアニオンを、架橋ジシクロペンタジエニル又は置換ジシクロペンタジエニルの製造に十分な反応条件下で接触させる段階を含むことを特徴とする方法を含む。方法は、さらに架橋ジシクロペンタジエニルを、上記の式 $MeQ_k$ の金属化合物と、架橋ジシクロペンタジエニルを錯体化して架橋メタロセンを製造するのに十分な反応条件下で接触させる段階を含み、ここでMeは、元素の周期表のIIIB、IVB、

VB又はVIB族金属であり、各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基又はハロゲンであり、kは、Meの原子価マイナス2である。

【0016】本発明は、アイソタクチックポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレン製造のための触媒及び方法を提供する。本発明の触媒成分は、一般にシンジオタクチックポリオレフィンを製造する種類、すなわちU. S. 特許4, 892, 851に記載の通り左右対称性又は疑似左右対称性を有するメタロセンである。しかし本発明の触媒成分は、予想に反してアイソタクチックポリオレフィンを製造する。ひとつの可能な機構は、可能なモノマーの配位部位のひとつがシクロペンタジエニルリガンドのひとつの唯一の末端位置にある嵩高い基により遮蔽されるという機構であるが、特許請求の範囲をこれに制限するものではない。“嵩高い”というのは、空間置換量に関連しており、本発明では、好ましくはメチル(CH<sub>3</sub>)基より大の空間置換量を持つ、より好ましくはt-ブチル基(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)と等しいかそれ以上の空間置換量を持つことを意味する。

【0017】遷移金属化合物を含む触媒成分を用いてプロピレン又は他のアルファオレフィンを重合させると、ポリマー生成物は、典型的に非晶質アタクチック及び結晶性キシレン不溶性留分の混合物を含む。結晶性留分は、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリマーのいずれか、あるいは両方の混合物を含み得る。アイソタクチック特異性の高いメタロセン触媒成分が、同時係属U. S. 特許出願317, 089及びU. S. 特許4, 794, 096ならびに4, 975, 403に開示されている。シンジオタクチック特異性の高いメタロセン触媒成分は、U. S. 特許4, 892, 851に開示されている。その特許に開示されている触媒成分と対照的に、本発明の触媒成分はアイソタクチック特異的であり、アイソタクチック指数が高く、他のアイソタクチック特異的触媒成分により製造したポリマーと比較して分子量の高いポリマーを製造する。

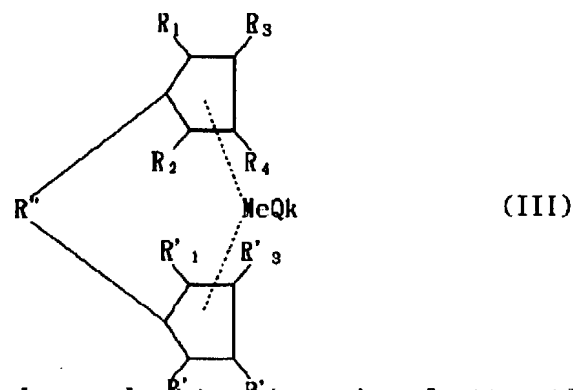
【0018】本発明のメタロセン触媒成分は、式R<sup>''</sup>(CpR<sub>n</sub>)(CpR'<sub>m</sub>)MeQ<sub>k</sub>により表すことができ、式中、各Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル環であり；R<sub>n</sub>及びR'<sub>m</sub>は、水素又は炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、各R<sub>n</sub>は、同一又は異なることができ、各R'<sub>m</sub>も同一又は異なることができ、R<sub>n</sub>又はR'<sub>m</sub>の1個は、唯一の末端位置にある式A(R\*)<sub>v</sub>の嵩高い基であり、ここでAは、IVA族、酸素及び窒素から選び、炭素又はケイ素が好ましく、炭素が最も好ましく、R\*は同一又は異なることができ、メチル基又はフェニル基が好ましく、メチル基が最も好ましく、ここで末端とは、R<sup>''</sup>に結合している炭素原子(1位)に対してシクロペンタジエニル環の3又は4位を言い；vは、Aの原子価であり；R<sup>''</sup>は、触媒成分内のCp環に立体的剛性を与える2個のC

p環間の架橋構造であり、炭素数が1-4のアルキル基又はシリコン、ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素又はアルミニウムを含むヒドロカルビル基から成る群より選ぶのが好ましく；Meは、元素の周期表のIVB、VB又はVIB族金属であり；各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲンであり；kはp-2であり、ここでpはMeの原子価であり；0 ≤ n ≤ 4；及び1 ≤ m ≤ 4である。

【0019】本発明のメタロセン触媒成分の別の表現は：

【0020】

【化6】



【0021】であり、式中R、R'、R<sup>''</sup>、Me、Q及びkは、上記と同義である。

【0022】メタロセン触媒成分は、担持することも担持しないこともできる。担体は、化学的に不活性でメタロセン及び他の触媒成分と反応しないいづれの固体であることもできる。担体材料の例は、タルクなどの多孔性材料；IIA、IIIA、IVA又はIVB族金属酸化物などの無機酸化物、特にシリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物；ならびに樹脂材料、例えばポリオレフィン、特に微粉ポリエチレンである。

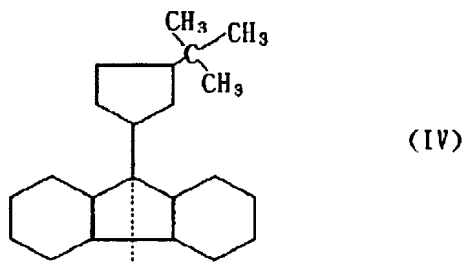
【0023】メタロセン触媒成分中のCp環は、2個のCp環に立体的差ができるように、実質的に異なるやり方で置換されていなければならない、従ってR'<sub>m</sub>は、(CpR'<sub>m</sub>)が(CpR<sub>n</sub>)と実質的に異なる置換環となるように選ぶ。シンジオタクチックポリマーの製造には、シクロペンタジエニル環上に直接置換された基の性質が重要であるように見える。本文で使用する“立体的差”又は“立体的に異なる”という言葉は、ポリマー鎖に付加される各連続モノマー単位のアプローチを制御するCp環の立体的性質の差を意味するものである。金属原子はキラールであり、Cahn-Ingold-Prelog則の拡張により回転R又はSで標識することができる。Cp環の立体的差が作用して、重合の間に近づくモノマーが無作為に近づくのを防ぎ、配位部位が交替(R及びS)するようにアプローチを制御し、シンジオ

タクチック配置を与えられる。この種のメタロセンを用いてシンジオタクチックポリマーの代わりにアイソタクチックポリマーを製造するためには、シクロペンタジエニル環のひとつが末端位置に嵩高い基を持たねばならない。

【0024】 $(CpR_n)$  又は  $(CpR'_m)$  のひとつが左右対称性又は疑似左右対称性を持ち、他が嵩高い置換基を持つ。左右対称性は、片側に置換基がないか、あるいは1個又はそれ以上の置換基があり、他の側に置換基がないか、あるいは相対的に同位置に1個又はそれ以上の置換基があり、片側から他の側に鏡像が形成される状態と定義される。そのような化合物のひとつの例は、イソプロピル(3-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドであり、 $iPr[3-tertBuCp(Flu)]ZrCl_2$ と省略される。この化合物のリガンドの図を下記に示す：

【0025】

【化7】

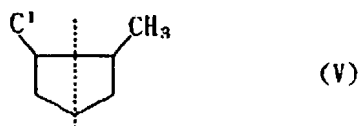


【0026】左右対称性は、フルオレニル基により示され、その右側がその左側の鏡像となっている。

【0027】疑似左右対称性は、置換の存在及び位置に関しては片側から他の側への鏡像が存在するが、置換基自身が同一でない対称性として定義される。これは、下記で示される：

【0028】

【化8】



【0029】疑似左右対称性は、置換基が相対的に同位置にある、すなわちシクロペンタジエニル環上の置換基の位置に関して鏡像を形成するが、置換基が同一でない状態として示される。

【0030】特許請求の範囲により指示される本発明の範囲を制限するつもりはないが、重合反応において、嵩高い基により触媒及び近付くモノマー単位の両方がポリマー鎖への各モノマーの付加に関して異性化するのが妨げられると思われる。異なって置換され、そのひとつが末端位置に嵩高い基を持つCp環の立体遮蔽により制御

された、このモノマーの二元異性化の欠如は、アイソタクチックポリマーの配置特性を連続させ、U. S. 特許4,892,851に開示されたメタロセン触媒成分と対照的である。

【0031】本発明の好ましい具体化の場合、Meはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；Qはハロゲンが好ましく、塩素が最も好ましく；kは、2であることが好ましい。ヒドロカルビル基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニルなどが含まれる。本触媒で有用な他のヒドロカルビル基には、他のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル基が含まれる。さらに $R_n$ 及び $R'_m$ は、Cp環の1個の炭素原子に結合したヒドロカルビル基と同様に環の2個の炭素原子に結合した基も含むことができる。 $R'_m$ は、 $(CpR'_m)$ がフルオレニル、アルキル置換インデニル又はテトラ-、トリ-又はジアルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するように選ぶのが好ましく、フルオレニル基を形成することが最も好ましい。 $(CpR_n)$ は、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C(CH_3)_2Ph$ 、 $-CPh_3$ 又は $-Si(CH_3)_3$ から選んだ基で置換したシクロペンタジエニル基であることが好ましく、 $-C(CH_3)_3$ で置換されたシクロペンタジエニル基が最も好ましい。図1は、好ましい触媒成分であるイソプロピル(フルオレニル)(3-*tert*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの構造の図解を示す。R"は、炭素数が1-20のアルキレン基、炭素数が3-12の環状ヒドロカルビル基、アリール基、ジアリールメチル基、ジアリールシリル基、シリコンヒドロカルビル基、ゲルマニウムヒドロカルビル基、リンヒドロカルビル基、窒素ヒドロカルビル基、ホウ素ヒドロカルビル基及びアルミニウムヒドロカルビル基から成る群より選ぶのが好ましく、メチル、エチル、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル、メチレン、エチレン又はジフェニルメチルあるいはジフェニルシリル基がより好ましい。

【0032】触媒成分は、技術的に周知のいずれの方法によっても製造することができる。触媒成分の製造の2つの方法を下記に開示するが、第2の方法がより安定で活性な触媒を製造するので、好ましい。不純な触媒は通常、低分子量の非晶質ポリマーを製造するので、触媒錯体は、“清浄”であることが重要である。一般に触媒錯体の製造は、Cp又は置換Cpリガンドを形成、単離し、それをその後ハロゲン化金属と反応させて錯体を形成する段階を含む。

【0033】架橋メタロセン触媒成分の製造法は、シクロペンタジエニル環に嵩高い基を持つ置換シクロペンタジエニルを、1個のシクロペンタジエニル環に左右対称性又は疑似左右対称性を持つ置換シクロペンタジエニルと、

架橋置換ジシクロペンタジエンの製造に十分な反応条件下で接触させる段階を含む。方法にはさらに架橋置換ジシクロペンタジエンを、上記で定義した式 $MeQ_k$ の金属化合物と、架橋ジシクロペンタジエンを錯体化して架橋メタロセンを製造するのに十分な反応条件下で接触させる段階が含まれ、式中 $Me$ は、元素の周期表のⅠⅠⅠB、ⅠⅤB、ⅤB又はⅤⅠB族金属であり、各 $Q$ は、炭素数が1-20のヒドロカルビル基又はハロゲンであり、 $0 \leq k \leq 4$ である。架橋置換ジシクロペンタジエンを金属化合物と接触させる段階は、塩素化溶媒中で行うことができる。

【0034】架橋メタロセン触媒成分製造の他の方法は、シクロペンタジエニル環に嵩高い基を持つ置換シクロペンタジエンを、式 $R^{\wedge}_2SiX_2$ のアルキルシリクロリドと接触させる段階を含み、ここで $R^{\wedge}$ は、炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、 $X$ はハロゲンである。1個のシクロペンタジエニル環に対称性又は疑似対称性を持つ、第2の異なる置換シクロペンタジエンを当量加えて、シリコン架橋二置換シクロペンタジエンを製造する。その後の段階は、金属に配位した架橋二置換シクロペンタジエンを製造する上記の段階と類似である。

【0035】本発明のメタロセン触媒成分は、アイソタクチックポリプロピレンの製造に関して開示された多くの方法を含む、文献にて周知の多くの重合法において有用である。これらの種類方法で本発明の触媒成分を用いると、その方法によりシンジオタクチックポリマーではなく、アイソタクチックポリマーが製造される。本発明の実行において有用な重合法の別の例には、1987年2月2日出願のU. S. 出願番号009,712、及び現在U. S. 特許4,767,735、ならびに1989年2月28日出願のU. S. 出願番号282,984、及び現在U. S. 特許4,975,403に開示されている方法が含まれ、その開示をここに参照として挿入する。これらの好ましい重合法には、反応領域に導入する前に重合温度より低温で触媒成分を助触媒及びオレフィンモノマーと接触させることにより、触媒成分を予備重合させる段階が含まれる。

【0036】アイソタクチックポリマー製造のためのメタロセン触媒成分に関する先行技術の開示と同様に、本発明の触媒成分は、アルミニウム助触媒、好ましくはアルモキサン、アルキルアルミニウム又は他のルイス酸あるいはそれらの混合物と組み合わせて活性触媒を形成するのに特に有用である。さらに、1987年6月24日公開され、Howard Turnerを発明者としてExxon Chemical Patents, Inc. に譲渡された欧州特許公開226,463に記載に従って、本文に記載のメタロセン触媒成分とアルミニウム助触媒の間の複合体を単離することができる。そこに開示されている通りメタロセンは、適した溶媒中で過剰

のアルモキサンと反応する。メタロセンとアルモキサンの複合体を単離し、本発明の触媒として使用することができる。

【0037】本発明の触媒成分と組み合わせて重合反応に、又はTurnerにより記載の複合体の形成に有用なアルモキサンは、環状の形態の一般式 $(R-Al-O)_n$ 、及び直鎖の形態の $R(R-Al-O)_n-AlR_2$ により表すことができ、ここで $R$ は、炭素数が1-5のアルキル基であり、 $n$ は、1から約20の整数である。 $R$ がメチルであることが最も好ましい。アルモキサンは、文献により周知の多様な方法で製造することができる。それはベンゼンなどの適した溶媒中で水を、トリメチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの溶液と接触させることにより製造するのが好ましい。別の好ましい方法には、U. S. 特許4,404,344に記載の水和硫酸銅の存在下におけるアルモキサンの製造が含まれ、その開示をここに参照として挿入する。この方法は、トルエン中のトリメチルアルミニウムの希薄溶液を硫酸銅で処理する段階を含む。本発明で有用な他のアルミニウム助触媒の製造は、同業者に周知の方法により行うことができる。

【0038】MAO助触媒の使用の代用となるのは、メタロセン、ルイス酸イオン性イオン化剤及び任意にアルミニウムアルキルの触媒系である。カチオン性メタロセン触媒系の製造法は、U. S. 特許出願419,057及び419,222に開示されており、それをここに参照として挿入する。イオン対であるイオン化剤は、メタロセンをイオン化してカチオンとする。メタロセンカチオンは、イオン化剤のアニオン成分とイオン対を形成する。メタロセン化合物の、イオン化により除去された部分がアニオンとなり、イオン化剤のカチオン成分と会合する。メタロセンの部分であるアニオン及びイオン化剤のカチオンから形成されたイオン対は、化学的に不活性でメタロセンカチオン及びメタロセンカチオン-イオン化剤アニオンのイオン対と反応せず、後者はオレフィン重合の活性な触媒となる。

【0039】トリエチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルは、そのようなイオン性触媒系で収率を向上させるのに有用である。アルミニウムアルキルが作用してイオン化過程を促進し、触媒毒を掃去すると思われる。

【0040】下記の実施例は、本発明及びその種々の利点や利益をより詳細に説明するものである。Ⅰ及びⅡで示す2種類の異なる製造法を記載する。両方法における合成法は、Vacuum Atmosphereのグローブボックス又はSchlenk法を用いて不活性気体雰囲気下で行った。一般に合成法は、(1)ハロゲン化又はアルキル化金属化合物を製造し、(2)リガンドを製造し、(3)錯体を合成し、(4)錯体を精製する段階を含む。架橋置換ジシクロペンタジエニルリガンド

の合成は、架橋ジシクロペンタジエン又は置換ジシクロペンタジエンの製造に十分な反応条件下でフルベン又は置換フルベンをシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルと接触させることにより行った。文献により周知の通り、フルベンは $C_p=C$ であり、炭素原子が二重結合によりシクロペンタジエニル環に結合している。本文で使用する置換フルベンは、 $(C_pR_n)=C(R')_b$ を意味するもので、フルベンが $C_p$ 環上で又は末端炭素原子で置換されているか、あるいは $R_a$ 及び $R'$ の両方がヒドロカルビル基であり、各 $R_a$ 及び $R'$ は、同一又は異なり、 $0 \leq a \leq 4$ 、及び $0 \leq b \leq 2$ である。合成の他の3段階は、下記に示す方法又は文献により周知の他の方法で行うことができる。これらの方法により製造される触媒成分の一般式は、イソプロピル（フルオレニル）（3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル） $MeCl_2$ であり、 $Me$ は実施例に拠りジルコニウム又はハフニウムのどちらかである。図1は、ジルコニウム触媒成分の構造を示す。ハフニウム触媒成分は、基本的に同一構造で、 $Zr$ 原子の位置に $Hf$ が位置する。

#### 【0041】

##### 【実施例】

##### 方法1

エーテル中の1.4モルのメチルリチウム22mLを、22℃にて60mLのペンタン中の5.0gのフルオレンに加えることにより、 $(CH_3)_3Si[3-t-BuCp(Flu)]ZrCl_2$ を製造した。4時間後、カニューレを用いて溶媒を除去し、黄色の固体に新しい60mLのペンタンを加えた。-78℃でフルオレニルリチウムスラリーにジメチルジクロロシラン（6M1, 50ミリモル）をシリンジで注入した。室温に温めた後、未反応ジメチルジクロロシラン及びペンタンを真空中で除去した。 $LiCl$ を除去せずに残留油をペンタン中に溶解し、3.6g（30ミリモル）の*t*-ブチルシクロペンタジエニルリチウムをTHF中の1.0モル溶液として加えた。2時間攪拌した後、反応混合物を濾過し、ヘキサン中の60ミリモルのブチルリチウムを濾液にゆっくり加えた。数時間攪拌を続けた。減圧下で溶媒を蒸発させて残留固体をヘキサンで洗浄することにより、 $(CH_3)_2Si(3-t-BuCp)(Flu)$ のニリチオ塩を単離した。ニリチオ塩をヘキサン中に再度スラリー化し、6.5gの $ZrCl_4$ を加え、12時間攪拌を続けた。密閉フィルター上に11.8gの粗メタロセン及び $LiCl$ を集めた。粗生成物をジクロロメタンで抽出した。抽出物を濃縮し、冷却することにより、 $(CH_3)_2Si[3-t-BuCp(Flu)]ZrCl_2$ を黄色の結晶性固体として得た。 $^1H-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ ) ppm: 8.09 (t, 2H), 7.59 (m, 4H), 7.29 (t, 2H), 6.37 (ブロードな一重項, 1H), 5.83 (ブロードな一重項, 1H), 5.63 (ブロードな一重項, 1H), 1.1

4, 1.12, 1.10 (3本の一重項, 15H)。

#### 【0042】方法11

この方法では、非一配位溶媒としてメチレンクロリドを用いる。下記の方法は、遷移金属としてジルコニウムを用いるが、ハフニウム、チタン又は他の遷移金属の場合にもこの方法を適応できる。置換ジシクロペンタジエニルリガンドは、以下の要領で合成した: 13.7gのフルオレンを180mLのTHFに溶解し、2.5Mのブチルリチウム35mLを0℃にてゆっくり加えた。1時間攪拌した後、40mLのTHF中の14gの3-*t*-ブチル-6,6-ジメチルフルベンを1時間かけて加えた。溶液を約12時間攪拌した。50mLの水と赤いTHF溶液を混合し、10分攪拌した。有機層を分離し、 $MgSO_4$ 上で乾燥した。エーテルを蒸発させると、 $iPr(3-t-BuCp)(Flu)$ 及びフルオレンの混合物である黄色の固体残留物が残った。フルオレンを昇華させた。ヘキサン中の16.4ミリモルの*n*-ブチルリチウムを、60mLのエーテルに溶解した8.2ミリモルのリガンドに加えることによりリガンドのニリチオ塩を製造し、約12時間攪拌した。真空中で溶媒を除去し、赤いニリチオ塩をペンタンで洗浄した。固体ジアニオンを、冷ジクロロメタン（-78℃）に再溶解した。ジクロロメタン（-78℃にて125mL）中にスラリー化した当量の $ZrCl_4$ をカニューレにより加えた。約12時間攪拌しながら、反応混合物を徐々に室温に温めた。 $LiCl$ が白色固体として沈殿し、それを濾別した。濾液を濃縮し、0-20℃に冷却した。14時間後、1.2gの $iPr(3-t-BuCp)(Flu)ZrCl_4$ を集め、トルエン、及びその後ペンタンで洗浄し、真空中で乾燥した。 $^1H-NMR$  ( $CD_2Cl_2$ ) ppm: 8.12 (d, 2H); 7.86 (d, 1H); 7.81 (d, 1H); 7.53 (m, 2H); 7.24 (m, 2H); 6.14 (t, 1H); 5.78 (t, 1H); 5.62 (t, 1H); 2.37 (s, 6H); 1.15 (s, 9H)。

【0043】本発明を一般的に記載してきたが、本発明の特別な具体化として、及びその実行ならびに利点を示すために以下の実施例を示す。実施例は、例示のためであり、明細書及びそれに続く特許請求の範囲をいかにようにも制限するものではないことを理解するべきである。

#### 【0044】実施例1

2.5mgの $iPr[3-t-BuCp(Flu)]ZrCl_2$ を、5mLの、トルエン溶液中の10重量%の $MAO$ 中に溶解した。触媒溶液をステンレススチールの試料シリンダーに移し、30℃に温度調節した500mLのトルエンを含むオートクレーブ反応器に、100psiのプロピレンと共に装填した。反応器の内容物を、100psiのプロピレン圧力で、30℃にて1時間攪拌した。この時間の最後に、未反応モノマーを反応器から急速に排気することにより重合を停止し、反応器を空



気中に解放した。数百ミリリットルのメタノール/4N HCl 溶液をトルエンスラリに加えた。沈澱ポリマーをフィルターロート上に集め、真空炉中で乾燥してから分析した。ポリマーの分析を表 I に示す。

#### 【0045】実施例2

1. 0mg の  $iPr [3-t-BuCp (Flu)] ZrCl_2$  を、5mL の、トルエン中の5重量%のMAO 中に溶解し、ステンレススチールの試料シリンダーに移し、1000mL のプロピレンを含むオートクレーブ反応器に400mL のプロピレンと共に、室温で撹拌しながら装填した。触媒は、反応器の内容物を5分以内で60℃に加熱することによりその場で予備重合した。60℃にて1時間撹拌した後、未反応モノマーを急速に排気

することにより、重合を停止し、反応器を空气中に解放した。反応器の内容物を真空炉中で乾燥してから分析した。ポリマー分析を表 I に示す。

#### 【0046】実施例3

5. 0mg の  $Me_2Si [3-t-BuCp (Flu)] ZrCl_2$  を用いる以外は、実施例1と同方法に従った。ポリマー分析を表 I に示す。

#### 【0047】実施例4

1. 0mg の  $Me_2Si [3-t-BuCp (Flu)] ZrCl_2$  を用い、重合時間が30分である以外は、実施例2と同方法に従った。ポリマー分析を表 I に示す。

#### 【0048】

#### 【表1】

実施例	メタロセン (mg)	重合温度 (℃)	表 I		
			効率 (g/g-時間)	固有粘度* (dL/g)	融点 (℃)
1**	2.5	30	4000	1.14	130
2**	1.2	60	40000	0.93	125
3***	5.0	30	3000	1.29	161
4***	1.0	60	58000	0.81	148

\*固有粘度は、デカリン (デカヒドロナフタレン) 中、135℃にて測定。

【0049】\*\*  $iPr [3-t-BuCp (Flu)] ZrCl_2$ -イソプロピル [(3-t-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド\*\*\*  $Me_2Si [3-t-BuCp (Flu)] ZrCl_2$ -ジメチルシリル [(3-t-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル)] ジルコニウムジクロリド上記の方法を見ると、明らかに本発明の多くの修正及び変更が可能である。従って添付特許請求の範囲内で、本文に特別に記載した以外の方法で本発明を実行することができるものと理解するべきである。

【0050】本発明の主たる特徴及び態様は、以下の通りである。

【0051】1. アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒成分において、該成分が次式

#### 【0052】

【化9】  $R'' (CpR_n) (CpR'_m) MeQ_k$

[式中、各Cpは置換シクロペンタジエニル環であり；各 $R_n$ は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；各 $R'_m$ は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり； $CpR_n$ 又は $CpR'_m$ のいずれかが左右対称又は疑似左右対称であり、他の $CpR_n$ 又は $CpR'_m$ が末端位置のただひとつに嵩高い基を含み； $R''$ は、触媒成分に立体的剛性を与えるCp環間の架橋構造であり；Meは、元素の周期表のIIB、IVB、VB又はVIB族金属であり；各Qは、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲ

ンであり；kは、 $p-2$ であり、ここでpは、Meの原子価であり、 $0 \leq n \leq 4$ ； $1 \leq m \leq 4$ であり、嵩高い基は、式 $AR^*_v$ で表され、ここでAはIVA族、酸素及び窒素から選び、 $R^*$ は、水素又は炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、 $R^*$ は同一又は異なることができ、vはAの原子価である]で表されることを特徴とする触媒成分。

【0053】2. 第1項に記載の触媒成分において、 $CpR_n$ が嵩高い基を含み、その場合 $R^*$ がメチル基又はフェニル基であることを特徴とする触媒成分。

【0054】3. 第2項に記載の触媒成分において、 $R^*$ がメチル基であることを特徴とする触媒成分。

【0055】4. 第1項に記載の触媒成分において、Aが炭素又はケイ素であることを特徴とする触媒成分。

【0056】5. 第4項に記載の触媒成分において、Aが炭素であることを特徴とする触媒成分。

【0057】6. 第1項に記載の触媒成分において、 $A(R^*)$ を $-C(CH_3)_3$ 、 $-C(CH_3)_2Ph$ 、 $-CPh_3$ 又は $-Si(CH_3)_3$ から選ぶことを特徴とする触媒成分。

【0058】7. 第6項に記載の触媒成分において、 $A(R^*)$ が $-C(CH_3)_3$ であることを特徴とする触媒成分。

【0059】8. 第1項に記載の触媒成分において、 $R''$ を炭素数が1-20のアルキレン基、炭素数が3-12の環状ヒドロカルビル基、アリール基、ジアリールメチル基、ジアリールシリル基、シリコンヒドロカルビル基、ゲルマニウムヒドロカルビル基、リンヒドロカルビル基、窒素ヒドロカルビル基、ホウ素ヒドロカルビル

基及びアルミニウムヒドロカルビル基から成る群より選ぶことを特徴とする触媒成分。

【0060】9. 第8項に記載の触媒成分において、 $R''$  がメチル、エチル、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル、メチレン、エチレン、ジフェニルメチル又はジフェニルシリル基であることを特徴とする触媒成分。

【0061】10. 第1項に記載の触媒成分において、 $R'_m$  を、 $(CpR'_m)$  がフルオレニル、アルキル置換インデニル又はテトラ、トリあるいはジアルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するように選ぶことを特徴とする触媒成分。

【0062】11. 第1項に記載の触媒成分において、 $R''$  ( $CpR_n$ ) ( $CpR'_m$ ) がイソプロピル (3- $t$ -ブチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を形成することを特徴とする触媒成分。

【0063】12. 第1項に記載の触媒成分において、 $Me$  がチタン、ジルコニウム又はハフニウムであることを特徴とする触媒成分。

【0064】13. アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための触媒において、

a) 第1項に記載の触媒成分、及び

b) アルモキサン、アルキルアルミニウム、他のルイス酸及びこれらの混合物から成る群より選んだアルミニウム化合物を含むことを特徴とする触媒。

【0065】14. 第13項に記載の触媒において、第1項に記載のメタロセン触媒及びアルミニウム化合物から成る単離複合体を含むことを特徴とする触媒。

【0066】15. オレフィンモノマーを重合させてアイソタクチックポリオレフィンを形成する方法において、該方法が：

a) 次式

【0067】

【化10】 $R'' (CpR_n) (CpR'_m) Me Q_k$

【式中、各  $Cp$  は置換シクロペンタジエニル環であり；各  $R_n$  は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり；各  $R'_m$  は、同一又は異なり炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり； $CpR_n$  又は  $CpR'_m$  のいずれかが左右対称又は疑似左右対称であり、他の  $CpR_n$  又は  $CpR'_m$  が末端位置のただひとつに嵩高い基を含み； $R''$  は、触媒成分に立体的剛性を与える  $Cp$  環間の架橋構造であり； $Me$  は、元素の周期表の11IB、1VB、VB又はVIB族金属であり；各  $Q$  は、炭素数が1-20のヒドロカルビル基、又はハロゲンであり； $k$  は、 $p-2$  であり、ここで  $p$  は、 $Me$  の原子価であり、 $0 \leq n \leq 4$ ； $1 \leq m \leq 4$  であり、嵩高い基は、式  $AR^*_v$  で表され、ここで  $A$  はIVA族、酸素及び窒素から選び、 $R^*$  は、水素又は炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、 $R^*$  は同一又は異なることができ、 $v$  は  $A$  の原子価である】で表されるメタロセン触

媒成分を選定し、

b) 触媒成分から触媒を形成し；

c) オレフィンモノマーを含む重合反応領域に触媒を導入し、反応領域を重合反応条件下に保つ段階を含むことを特徴とする方法。

【0068】16. 第15項に記載の方法において、 $Me$  がチタン、ジルコニウム又はハフニウムであることを特徴とする方法。

【0069】17. 第15項に記載の方法において、 $R''$  を炭素数が1-20のアルキレン基、炭素数が3-12の環状ヒドロカルビル基、アリール基、ジアリールメチル基、ジアリールシリル基、シリコンヒドロカルビル基、ゲルマニウムヒドロカルビル基、リンヒドロカルビル基、窒素ヒドロカルビル基、ホウ素ヒドロカルビル基及びアルミニウムヒドロカルビル基から成る群より選ぶことを特徴とする方法。

【0070】18. 第17項に記載の方法において、 $R''$  がメチル、エチル、イソプロピル、シクロプロピル、ジメチルシリル、メチレン、エチレン、ジフェニルメチル又はジフェニルシリル基であることを特徴とする方法。

【0071】19. 第15項に記載の方法において、 $R'_m$  を、 $(CpR'_m)$  がフルオレニル、アルキル置換インデニル又はテトラ、トリあるいはジアルキル置換シクロペンタジエニル基を形成するように選ぶことを特徴とする方法。

【0072】20. 第19項に記載の方法において、 $R''_m$  を、 $(CpR'_m)$  がフルオレニルを形成するように選ぶことを特徴とする方法。

【0073】21. 第15項に記載の方法において、 $R_n$  が第3ブチル基であることを特徴とする方法。

【0074】22. 第15項に記載の方法において、 $R''$  ( $CpR_n$ ) ( $CpR'_m$ ) がイソプロピル (3- $t$ -ブチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル) 基を形成することを特徴とする方法。

【0075】23. 第15項に記載の方法において、さらにアルモキサン、アルキルアルミニウム及びこれらの混合物から成る群より選んだアルミニウム化合物を用いて触媒を形成する段階を含むことを特徴とする方法。

【0076】24. 第23項に記載の方法において、メタロセン触媒及びアルミニウム化合物から成る単離複合体から触媒を形成する段階を含むことを特徴とする方法。

【0077】25. 第15項に記載の方法において、反応領域に導入する前に触媒成分を予備重合する段階を含み、予備重合の該段階が、重合温度以下の温度における触媒成分のオレフィンモノマー及びアルミニウム化合物との接触を含むことを特徴とする方法。

【図面の簡単な説明】

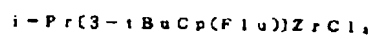
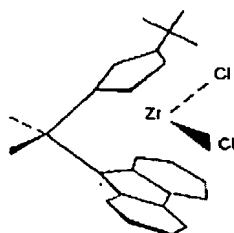
【図1】本発明の好ましい触媒成分の構造図であり、特

に *i*s*o*-プロピル (3-*t*-ブチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを示す。

【図2】 *i*s*o*-プロピル (3-*t*-ブチル-シクロ

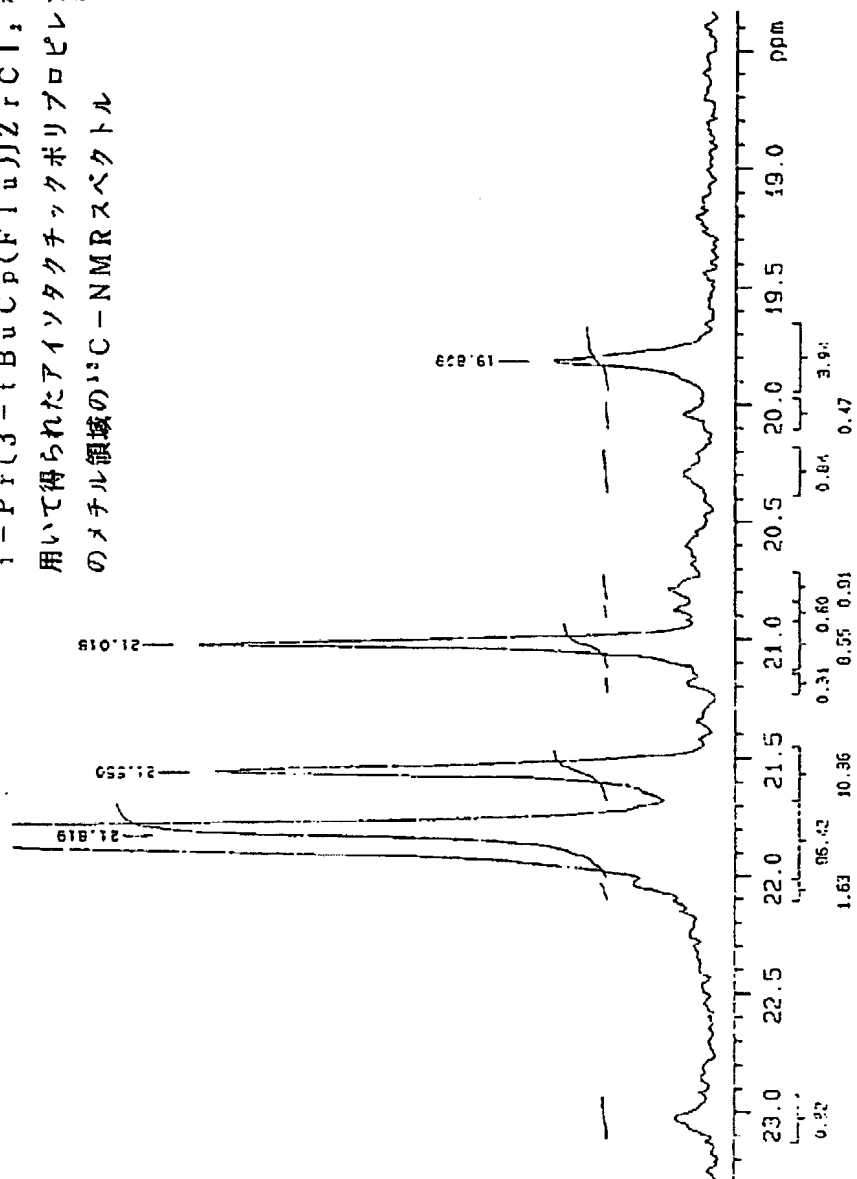
ペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いて製造したポリマーのNMRスペクトルである。

【図1】



【図2】

$i\text{-Pr}[(3\text{-tBuCp(Flu)})\text{ZrCl}_2]$  を  
用いて得られたアイソタクチックポリプロピレン<sup>a)</sup>  
のメチル領域の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル



a) 60°C塊重合; 1.0 mg  $i\text{-Pr}[(3\text{-tBuCp(Flu)})\text{ZrCl}_2]$ ; 5 ml MAO (重量%溶液)